

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168227
(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl. C08K 5/52
C08L 71/12

(21)Application number : 09-326325 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 27.11.1997 (72)Inventor : OKADA KENICHI
IBE SADA0

(54) PHOSPHORIC ESTER FLAME RETARDANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame retardant which can give a flame-retardant composition having excellent flame retardancy, hot water resistance and high- temperature stability and reduced in the formation smoke and mold deposit in molding by using a phosphoric ester having a specified or smaller acid value, a specified or smaller weight increase on exposure to saturated steam and a specified or smaller heating loss.

SOLUTION: A phosphoric ester having an acid value of below 1, a weight increase of 20% or below upon exposure to saturated steam (120° C and 2atm.) for 96hr and a heating loss of 5% or below at 300° C is used. This ester is prepared generally by reacting a phosphorus halide compound with phenol until the desired number of phosphoric-functional units are introduced. For example, POCl₃ is reacted with phenol to obtain diphenylphosphoryl chloride, and this product, as such or after being isolated, is reacted with a dihydric phenol. The flame retardant is desirably used for polyphenylene ethers and/or styrene resins.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.1997
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.07.1999
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3043694
[Date of registration] 10.03.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-13221
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 13.08.1999
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 168227

(43) 公開日 平成10年 (1998) 6月23日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 08 K 5/52

C 08 K 5/52

C 08 L 71/12

C 08 L 71/12

審査請求

有

請求項の数 5

〇 L

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-326325
(62) 分割の表示 特願平4-5742の分割
(22) 出願日 平成4年 (1992) 1月16日

(71) 出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72) 発明者 岡田 研一
千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成工業株
式会社内
(72) 発明者 井部 定雄
千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成工業株
式会社内
(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 燐酸エステル系難燃剤

(57) 【要約】

【課題】 樹脂に配合して高温でかつ成形サイクルの短い成形条件でも成形可能な難燃剤の提供。

【解決手段】 酸価が1未満でかつ120℃の2気圧飽和水蒸気96時間暴露時の重量増加率が20%以下であり、かつ300℃での加熱減量が5%以下であることを特徴とする燐酸エステル系難燃剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸価が1未満でかつ120℃の2気圧飽和水蒸気、96時間暴露時の重量増加率が20%以下であり、かつ300℃での加熱減量が5%以下であることを特徴とする磷酸エステル系難燃剤。

【請求項2】 2価のフェノールと1価のフェノールを出発物質とすることを特徴とする請求項1の磷酸エステル系難燃剤。

【請求項3】 2価のフェノールが2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである請求項2の磷酸エステル系難燃剤。

【請求項4】 1価のフェノールがフェノールである請求項3の磷酸エステル系難燃剤。

【請求項5】 ジフェニルホスホリルクロライド、ビスフェノールAを出発物質とする請求項1の磷酸エステル系難燃剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、配合することにより優れた難燃性、耐熱水性、高温安定性を有し、高温成形時の発煙、金型付着物が少ない難燃樹脂組成物を与える磷酸エステル系難燃剤に関する。さらに詳しくは、酸価が1未満でかつ120℃の2気圧飽和水蒸気、96時間暴露時の重量増加率が20%以下であり、かつ300℃での加熱減量が5%以下である磷酸エステルを樹脂に添加することにより、上記特性の優れた特に高い耐熱性と難燃性を要求される分野に適した難燃性樹脂を得ることに関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂例えばポリフェニレンエーテル系樹脂またはこれとスチレン系樹脂との組み合わせからなる樹脂組成物を難燃性にするためにトリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、イソプロピルフェニルホスフェートなどの有機リン化合物を難燃剤として配合することが従来知られている。しかし、樹脂組成物の耐熱性、物性の低下、高温条件下における有機リン化合物の揮発、しみ出し等の欠点があった。

【0003】上記の欠点を解決する方法として、すでに分子量の大なる有機リン化合物がポリフェニレンエーテル系樹脂の難燃剤として注目されている。

【0004】これに関しては、例えば特開昭55-118957号、特開昭57-207641号、特開昭57-207642号、特開昭59-202240号、特開平2-187456号などの発明がある。

【0005】しかしながら、商業的にはオキシ塩化リンと多価フェノール及びフェノールとから合成しているため、トリフェニルホスフェートが少量含まれ揮発、しみ出しなどの欠点を有していた。特開昭57-207641号においてはレゾルシンポリホスフェートとトリフェ

ニルホスフェートを併用することにより相溶性を増すことも試みられている。また、特開昭59-202240号においては完全にリン酸エステルにせず、酸価を1以上にするにより帯電防止効果を付与している。いずれの場合も樹脂例えばポリフェニレンエーテル系樹脂を難燃化するに際し、実用特性例えば成形加工時の熱劣化や金型付着物発生や高温高湿化での加水分解によるゲル生成などの問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】樹脂例えばポリフェニレンエーテル系樹脂またはこれとスチレン系樹脂との組み合わせからなる樹脂組成物を難燃性にするために特定の有機リン系化合物を用いることにより、優れた難燃性、耐熱水性、高温安定性を有し、高温成形時の発煙、金型付着物が少ない難燃樹脂組成物を得ることにある。

【0007】

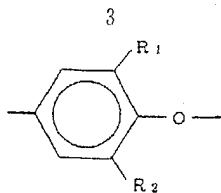
【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、樹脂例えばポリフェニレンエーテル系樹脂またはこれとスチレン系樹脂との組み合わせからなる樹脂組成物を難燃化するに際し、有機リン化合物難燃剤として酸価が1未満でかつ高温高湿下で重量増加が少なく且つ加熱減量が少ない特定の化合物を用いることにより、優れた難燃性、耐熱水性、高温安定性を有し、高温成形時の発煙、金型付着物が少ない特性を与えることを見だし、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、酸価が1未満でかつ120℃の2気圧飽和水蒸気、96時間暴露時の重量増加率が20%以下であり、かつ300℃での加熱減量が5%以下である磷酸エステル系難燃剤を樹脂に配合することにより、優れた難燃性、耐熱水性、高温安定性を有し、高温成形時の発煙、金型付着物が少ない特性を与える前記磷酸エステル系難燃剤を提供するものである。

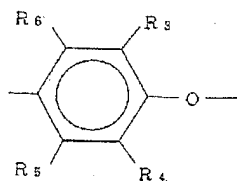
【0009】本発明の磷酸エステル系難燃剤が好ましく用いられるポリフェニレンエーテル系樹脂とは、一般式(1)

【0010】

【化1】



[a]



[b]

【0011】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は炭素1～4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、 R_5 、 R_6 は同時に水素ではない)を繰り返し単位とし、構成単位が上記〔a〕及び〔b〕からなる単独重合体、あるいは共重合体を使用できる。

【0012】ポリフェニレンエーテル系樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

【0013】ポリフェニレンエーテル共重合体は、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいは2, 3, 6-トリメチルフェノール及び2, 4-ジメチルフェノールとの共重合体等、ポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

【0014】さらにポリフェニレンエーテル系樹脂とともに用いられるスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共重合可能な化合物をゴム質重合体存在または非存在下に重合して得られる重合体である。

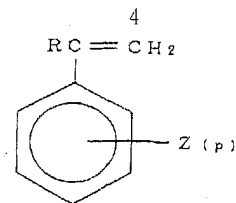
【0015】スチレン系化合物とは、一般式〔2〕

【0016】

〔化2〕

(3)

特開平10-168227



【0017】(式中、 R は水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、 Z はビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、 p は0～5の整数である。)で表される化合物を意味する。

【0018】これらの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート又はエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル又はメタクリロニトリル等の不飽和二ドリル化合物類、無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物と共に使用される。また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムあるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物のコポリマーあるいはエチレン-プロピレン共重合体系ゴム等が挙げられる。

【0019】スチレン系樹脂の製造方法は限定されるものではなく、当業者に良く知られている塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれを用いても良い。また、必要に応じて他のゴム質重合体例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体またはその水添物などを添加することも可能である。

【0020】本発明の酸価が1未満でかつ120℃、2気圧飽和水蒸気96時間暴露時の重量増加率が20%以下であり、かつ300℃での加熱減量が5%以下である燐酸エステル系難燃剤とは、市販の物質を出発原料として既知の技術を使って調製できる。一般には望みの数の燐酸官能単位が得られるまでハロゲン化燐化合物をフェノールと反応させてこれらを調製する。たとえば、 $POCl_3$ とフェノールを反応させてジフェニルホスホリルクロライドを得て、そのまま2価のフェノールをさらに反応させても良いが、ジフェニルホスホリルクロライドを単離してそれにさらに2価のフェノール化合物を反応させ、酸価が1未満になるまで十分反応させても良い。2価のフェノールは広範囲から選ぶことが出来る。その中で生成した燐酸エステルが高温高湿で加水分解を受け安いものは除かれる。好ましい2価のフェノールの例としては、特定のジヒドロキシ芳香族化合物例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等があげられる。同じ2価のフェノールであっても、1, 3-ジヒドロキシベン

ゼンは燐酸エステルにした際加水分解性が大きく高温高湿条件下での重量増加が著しいため好ましくない。

【0021】燐酸エステル系難燃剤の酸価はより好ましくは0.5以下更に好ましくは0.2以下であることが望ましい。

【0022】更に燐酸エステル系難燃剤の120℃、2気圧飽和水蒸気96時間暴露時の重量増加率についても、より好ましくは10%以下であり、300℃での加熱減量についても、より好ましくは3%以下である。

【0023】燐酸エステル系難燃剤の添加量は発明の効果が十分に発揮できる限り、特に限定されるものではないがポリフェニレンエーテル系樹脂に添加する場合樹脂成分100重量部当たり5～15重量部が好ましい。5重量部未満では難燃性が不十分であり、15重量部を超えると樹脂自体が柔軟になり耐熱性が損なわれる。

【0024】本発明の難燃剤と一緒に他の添加剤、例えば、可塑剤、安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、離型剤及びガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、更にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤を添加することができる。

【0025】安定剤としては、亜リン酸エステル類、ヒンダードフェノール類、アルカノールアミン類、酸アミ*

原料

ジフェニルホスホリルクロライド	537g (2モル)
ビスフェノールA	228g (1モル)
三塩化アルミニウム	6g

を同時に仕込み、窒素気流中150℃まで加熱して6時間反応させ、触媒除去、フェノール類の精製を経て約550gの燐酸エステルを得た。この製品を燐酸エステル-1とする。

※30

原料

オキシ塩化燐	307g (2モル)
ビスフェノールA	228g (1モル)
フェノール	376g (4モル)
三塩化アルミニウム	9g

を同時に仕込み、窒素気流中150℃まで加熱して6時間反応させ、触媒除去、フェノール類の精製を経て約550gの燐酸エステルを得た。この製品を燐酸エステル-2とする。

★

原料

ビスフェノールAジホスホリルクロライド	462g (1モル)
フェノール	282g (3モル)
三塩化アルミニウム	6g

を同時に仕込み、窒素気流中150℃まで加熱して6時間反応させ、熱湯で加水分解の後触媒除去、フェノール類の精製を経て約600gの燐酸エステルを得た。この製品を燐酸エステル-3とする。

【0033】なお、ビスフェノールAホスホリルクロライドは、オキシ塩化燐とビスフェノールAをモル比2/1で、三塩化アルミニウム存在下で反応し、精製したも

*ド類、ジチオカルバミン酸金属塩類、無機硫化物、金属酸化物類の中から単独でまたは組み合わせて使用することができる。

【0026】本発明の難燃剤は、従来の有機リン化合物系難燃剤の改良系であり、従来の有機リン系難燃剤が使用される樹脂と同様の樹脂に対して有効であるが、好ましくはポリフェニレンエーテル系樹脂、および/またはスチレン系樹脂を含む樹脂に対して用いられる。

【0027】本発明の難燃剤を樹脂に各成分と混合する方法はいかなる方法でもよいが、例えば、押出機、加熱ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどを使用することが出来る。

【0028】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明は以下の例に限定されるものではない。以下、%及び部は、夫々重量%及び重量部を表す。

【0029】なお、以下の実施例及び比較例において用いた燐酸エステルは、次に述べる製造方法によって調製したものである。

20 【0030】

【実施例1】内容積2lの攪拌機付、ジャケット付オートクレーブを反応機として用いて、

※【0031】

【比較例1】内容積2lの攪拌機付、ジャケット付オートクレーブを反応機として用いて、

★【0032】

【比較例2】内容積2lの攪拌機付、ジャケット付オートクレーブを反応機として用いて、

のである。

【0034】

【比較例3～5】上記の製造例1～3においてビスフェノールAの代わりにレゾルシン(1,3-ジヒドロキシベンゼン)を上記(実施例1、実施例2、実施例3)と同モル添加して各々燐酸エステル-4～6を得、比較例2、3、4とした。

【0035】

【実施例2、3】上記実施例1においてジフェニルホスホリルクロライドの代わりにジクレジルホスホリルクロライド、フェニルクレジルホスホリルクロライドを用い*

*た以外は同様に調製し、各々磷酸エステル7、8を得、実施例2、3とした。

【0036】磷酸エステル1～8の性状は以下の通り。

【0037】

	磷酸エステル番号	酸価	重量増加率	加熱減量
実施例1	1	0.1	6	2
比較例1	2	0.8	6	8
比較例2	3	3.8	12	3
比較例3	4	0.1	30	2
比較例4	5	0.9	26	9
比較例5	6	4.2	22	4
実施例2	7	0.1	4	1
実施例3	8	0.1	5	1
(参考)	T P P	0.1	12	71

次に磷酸エステルの分析法及び応用例としての樹脂組成物の物性測定評価方法について説明する。

【0038】(1) 酸価

J I S K 2 5 0 1 に準拠、

試料1g中に含まれる全酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数。

【0039】(2) 重量増加率

オートクレーブ中、120℃、2気圧飽和水蒸気96時間暴露後の重量増加率。

【0040】(3) 加熱減量

窒素雰囲気下示差熱天秤で室温から20℃/分で昇温し、300℃になった時の重量減少率で表す。

【0041】射出成形機（東芝機械株式会社製、IS80℃、シリンダー温度290℃）で試験片を作製し、以下の(4)～(7)を測定した。

【0042】(4) 熱変形温度

ASTM D 6 4 8, 荷重: 18.6Kg/cm²

(5) アイゾット衝撃強さ

ASTM D 2 5 6, ノッチ有り

温度: 23℃

(6) 難燃性

UL 9 4, 1/16インチ厚み・短冊状試験片の燃焼時間により、ランクづける。

【0043】(7) 耐熱水性

1/8インチダンベル試験片をオートクレーブ中、120℃、2気圧飽和水蒸気96時間暴露後の外観を観察し、黄変度で比較する。

【0044】黄変小 ← ◎ ○ △ × → 黄変大

(8) 成形付着物

射出成形機（東芝機械株式会社製、IS80℃、シリンダー温度300℃）で、1/8×3×6インチ試験片を成形サイクル40秒で連続15回ショートショットで成形し、その後フルショットで成形し、試験片の表面に転写された物の程度で判断した。

【0045】

付着小 ← ◎ ○ △ × ×× → 付着大

20

【0046】

【応用例1】ポリ(2,6-ジメチル1,4-フェニレンエーテル)60重量部、耐衝撃性ポリスチレン(以下HIPSと略称する)32部、実施例1で調製した磷酸エステル-1を8重量部、及びスミライザーBHT(住友化学製のヒンダードフェノール)1部とを、押出機を用いて280℃の温度にて熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表1に示す。

【0047】

【応用例2】応用例1の磷酸エステル-1の代わりに磷酸エステル-7を用いた以外は応用例1と全く同様に作製評価した。結果を表1に示す。

【0048】

【応用例3】応用例1の磷酸エステル-1の代わりに磷酸エステル-8を用いた以外は応用例1と全く同様に作製評価した。結果を表1に示す。

【0049】

【応用例4】ビスフェノールAとホスゲンから誘導された塩化メチレン中25℃の固有粘度が0.501/gである芳香族ポリカーボネート65重量部、ブタジエン上にスチレンアクリロニトリルがグラフト重合した耐衝撃性AS(ABSと略称)25部、実施例1で調製した磷酸エステル-1を10重量部、テフロンF201L(ダイキン製)0.2部、及びスミライザーGM(住友化学製のヒンダードフェノール)1部とを、押出機を用いて280℃の温度にて熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表1に示す。

【0050】

【比較応用例1】応用例1の磷酸エステル-1の代わりに磷酸エステル-2を用いた以外は応用例1と全く同様に作製評価した。結果を表1に示す。

【0051】

【比較応用例2】応用例1の磷酸エステル-1の代わりに磷酸エステル-3を用いた以外は応用例1と全く同様に作製評価した。結果を表1に示す。

【0052】

50

【比較応用例3】応用例1の磷酸エステル-1の代わりに磷酸エステル-4を用いた以外は応用例1と全く同様に作製評価した。結果を表1に示す。

【0053】

【比較応用例4】応用例1の磷酸エステル-1の代わりに磷酸エステル-5を用いた以外は応用例1と全く同様に作製評価した。結果を表1に示す。

【0054】

【比較応用例5】応用例1の磷酸エステル-1の代わりに磷酸エステル-6を用いた以外は応用例1と全く同様に作製評価した。結果を表1に示す。

【0055】

【比較応用例6】応用例1の磷酸エステル-1の代わりにTPP（磷酸トリフェニル）を用いた以外は応用例1と全く同様に作製評価した。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

表1

	応用例1	応用例2	応用例3	応用例4	比較応用例1	比較応用例2	比較応用例3	比較応用例4	比較応用例5	比較応用例6
熱成形温度 (°C)	120	121	120	80	117	119	117	115	116	113
アイソット衝撃強さ (kgcm/cm)	12	12	12	20	12	11	11	11	10	13
難燃性 (UL94 1/16inch)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
耐熱水性	○	○	○	○	○	△	×	×	×	△
成形付着物	○	○	○	○	×	○	○	×	○	×

【発明の効果】本発明の磷酸エステル系難燃剤を樹脂に添加することにより、優れた難燃性、耐熱水性、高温安定性を有し、高温成形時の発煙、金型付着物が少なく、従来の樹脂組成物では困難であった高温で且つ成形サイクルの短い成形条件でも成形できる産業上有用な物である。